

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



FR 00 / 02687

REC'D 24 OCT 2000

WIPO

PCT

FR0012687

4

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 OCT. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **1 OCT 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9912321**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS B**
DATE DE DÉPÔT **01 OCT. 1999**

1 **NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE
8, Avenue Pandoier
75008 PARIS

n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone
B 99/1785 FR/AJC/IC - 0A 99280

2 **DEMANDE** Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen
☐ demande initiale
☐ brevet d'invention ☒ immédiat

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

"Matériau comprenant un filtre UV-A organique et procédé de déplacement de la longueur d'onde d'absorption maximale"

3 **DEMANDEUR (S)** n° SIREN code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

L'OREAL

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

Pays

14, rue Royale - 75008 PARIS -

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 **INVENTEUR (S)** Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 **RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES** ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 **DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE**
pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 **DIVISIONS** antérieures à la présente demande n° date n° date

8 **SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**
(nom et qualité du signataire)

A. CASALONGA
(bm 92-1044i)
Conseil en Propriété Industrielle

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° . 1. / 1. .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur).

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>		B 99/1785 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		9912321	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
"Matériau comprenant un filtre UV-A organique et procédé de déplacement de la longueur d'onde d'absorption maximale"			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
Société Anonyme dite : L'OREAL			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CHODOROWSKI	
Prénoms		Sandrine	
Adresse	Rue	2 Avenue des Dix Cors	
	Code postal et ville	60300 SENLIS	
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom		QUIN	
Prénoms		Francis Xavier	
Adresse	Rue	25 rue Gay Lussac	
	Code postal et ville	75005 PARIS	
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom		SANCHEZ	
Prénoms		Clément	
Adresse	Rue	9, Résidence du Château de Courcelles	
	Code postal et ville	91190 GIF S/YVETTE	
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris, le 22 Février 2000 A. CASALONGA (bm 92-1044i) Conseil en Propriété Industrielle	

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
27			X	19-11-1999	EML - 24 NOV. 1999

**MATÉRIAU COMPRENANT UN FILTRE UV-A ORGANIQUE
ET PROCÉDÉ DE DÉPLACEMENT DE LA LONGUEUR
D'ONDE D'ABSORPTION MAXIMALE**

La présente invention concerne de manière générale un matériau obtenu par voie sol-gel présentant une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, un procédé pour déplacer la longueur d'onde d'absorption maximale d'un matériau comprenant un filtre solaire UV-A organique, ainsi qu'une composition cosmétique et/ou dermatologique incluant un tel matériau.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connues sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

Parmi les filtres solaires couramment utilisés, il n'existe pas de filtres organiques efficaces dans la gamme spectrale UV-A long correspondant aux longueurs d'onde allant de 370 à 400 nm. En d'autres termes,

la protection solaire n'est pas assurée dans cette gamme spectrale. Ceci est d'autant plus grave que ce rayonnement plus pénétrant est en partie responsable du développement de certains cancers de la peau et d'immunosuppression ainsi que du photovieillissement cutané.

5 Dans l'état de la technique antérieure, les demandes de brevets PCT numéros WO 93/10753 et WO 93/11135 de Slavtcheff et al divulguent respectivement un filtre solaire de type complexe métallique de dérivés du dibenzoylméthane, dont la longueur d'onde d'absorption maximale est égale à 366 nm, et un procédé de préparation de ce nouveau
10 filtre solaire. A l'heure actuelle, on ne connaît pas de filtres solaires UV-A organiques appropriés présentant une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) supérieure ou égale à 370 nm avec un coefficient d'extinction $\epsilon > 30\,000\text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

On a trouvé de manière surprenante, qu'en associant un filtre
15 UV-A organique ayant une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) inférieure à 370 nm, tel que le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane (Parsol® 1789 - $\lambda_{\max} = 358\text{ nm}$), avec certains composés de zirconium, il est possible d'obtenir un matériau dont la bande d'absorption est déplacée et qui présente une longueur d'onde d'absorption maximale
20 dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, avec une valeur au moins comparable de ϵ .

La présente invention a donc pour objet un matériau susceptible d'être obtenu par voie sol-gel, comprenant au moins un filtre solaire UV-A organique de λ_{\max} inférieure à 370 nm et au moins un composé de zirco-
25 nium, le matériau ayant une longueur d'onde d'absorption maximale qui se situe dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm.

La présente invention concerne aussi un procédé pour déplacer la longueur d'onde d'absorption maximale d'un filtre solaire UV-A organique de λ_{\max} inférieure à 370 nm, dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm.

30 La présente invention a encore pour objet des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques pour la photoprotection de la peau et/ou des matières kératiniques, comprenant un matériau de l'invention.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui
35 suivent.

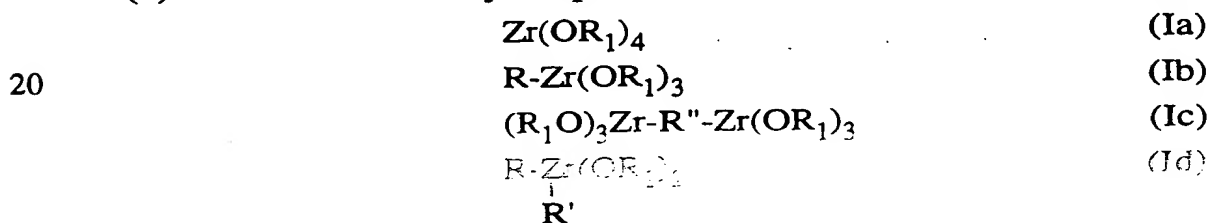
Un objet de la présente invention est un matériau susceptible d'être obtenu par voie sol-gel qui présente une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm et qui comprend :

- 5 (a) au moins un alcoxyde de zirconium,
- (b) au moins un filtre solaire UV-A organique dont la longueur d'onde d'absorption maximale est inférieure à 370 nm,
- (c) au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé
- 10 ou un précurseur d'un tel polymère,
- (d) au moins un solvant, et
- (e) une quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse partielle et/ou totale de l'alcoxyde de zirconium et sa condensation.

On entend par filtre solaire UV-A organique tout composé organique absorbant le rayonnement UV dans la gamme de longueurs d'onde 320-400 nm.

L'alcoxyde de zirconium est choisi dans l'ensemble constitué par :

(1) les zirconates d'alkyle répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

25 R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en C_{1-30} , de préférence en C_{1-6} ,

R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle substitué ou non, lesdits groupes R et R' pouvant être substitués par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé

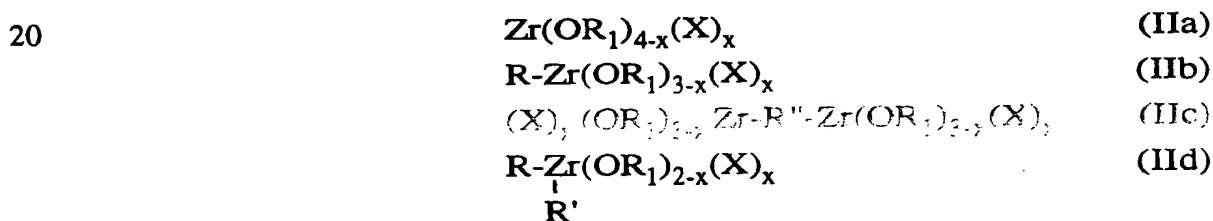
30 tels que, par exemple, des groupes à insaturation éthylénique tels que les groupes (méth)acrylique et vinylique, des groupes halogénés, hydroxylés, carboxylés, thiols, époxy, esters, des groupes phosphoniques, phosphates, phosphonates, uréido, uréthannes, amines, amides, acides aminés

35 et polypeptides, le groupe acide acétique, acétoacétate (ACAC), éthylacé-

toacétate, ou un groupe dérivant de l'EDTA et ses dérivés, etc, et lesdits groupes R et R' pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif choisi, par exemple, parmi un groupe colorant, un groupe photochromique, un groupe filtrant le rayonnement UV, un groupe favorisant l'adhérence sur les matières kératiniques (comme des groupes de type amide, uréthane, urée, hydroxy, carboxy, acide aminé ou polypeptide), un groupe facilitant le démaquillage, un groupe bactéricide, un groupe chélatant pouvant en particulier complexer des cations multivalents, un hydroxyacide, un neuro-suppresseur, un groupe anti-chute des cheveux, un groupe antioxydant, un groupe anti-radicaux libres ou un groupe porteur de vitamine,

R" représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkylène, un groupe arylène substitué ou non, ledit groupe R" pouvant être substitué par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé tels que ceux définis ci-dessus, et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif tel que ceux définis ci-dessus ;

(2) les complexes de zirconate d'alkyle répondant à l'une des formules suivantes :



25 dans lesquelles :

X représente un ligand monodenté comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, pouvant être lié par covalence à un groupe capable de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (c) comme, par exemple, des groupes à insaturation éthylénique tels que des groupes (méth)acrylique et vinylique, des groupes halogénés, hydroxylés, carboxylés, thiols, époxy, esters, des groupes phosphoniques, phosphates, phosphonates, uréido, uréthannes, amines, amides, acides aminés et polypeptides, le groupe acide acétique, acétoacétate (ACAC), éthylacétoacétate, ou un groupe dérivant de l'EDTA et ses dérivés, et pouvant comporter

un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif tel que ceux définis ci-dessus,

x représente le nombre de groupes chélatants X' ,

R , R' , R'' et R_1 ont les mêmes significations que celles données pour les formules (Ia) à (Id) ci-dessus ;

(3) les zirconates d'alkyle chélatés répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

R_1 a la même signification que pour les formules (Ia) à (Id) ci-dessus,

b représente le nombre d'atomes liants du groupe chélatant X' ,

x' représente le nombre de groupes chélatants X' ,

X' représente un groupe chélatant ou ligand polydenté comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre et/ou un atome d'oxygène, pouvant être lié par covalence à un groupe capable de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (c), tel que défini ci-dessus, et pouvant comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif tel que ceux définis ci-dessus.

Par ligand monodenté (X), on entend un groupe comportant un seul atome pouvant se lier avec l'atome central métallique. On peut citer à titre d'exemples de tels ligands, les acides carboxyliques et les cétones.

Par groupe chélatant (X'), on entend un ligand polydenté lié à un seul atome métallique central par plus d'un atome donneur de doublet. Il est choisi de préférence parmi les β -dicétones, les β -cétoesters, les β -cétoamines, les α - et β -hydroxyacides, les aminoacides éventuellement β -hydroxylés, l'acide salicylique et ses dérivés. On peut citer en particulier le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, l' α -hydroxyméthacrylate de méthyle, l' ϵ -N-méthacryloyl-L-lysine, l'acide méthacrylamino-4- ou -5-salicylique.

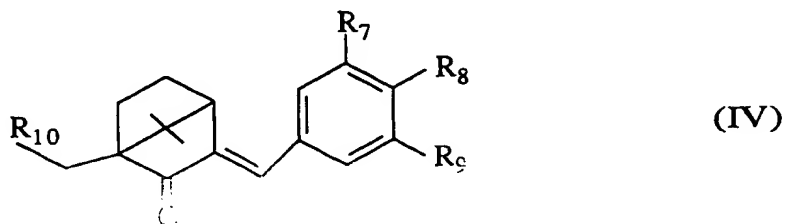
Parmi les alcoxydes de zirconium mentionnés ci-dessus, on préfère tout particulièrement le zirconate de tétra-n-propyle et le zirconate de tétra-isopropyle.

Le filtre solaire UV-A organique ayant une λ_{max} inférieure à 370 nm peut être tout composé organique approprié ayant une longueur d'onde d'absorption maximale inférieure à 370 nm.

Parmi les filtres solaires UV-A organiques utilisables selon l'invention, on peut citer :

(1) les dérivés de dibenzoylméthane :

(2) les filtres actifs dans l'UV-A de formule (IV) suivante :

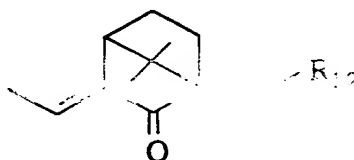


dans laquelle :

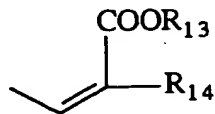
R_7 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe OH, un groupe alkyle saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} , un groupe alcoxy saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} , ou un groupe HSO_3 ;

R_{10} représente un atome d'hydrogène ou HSO_3 ;

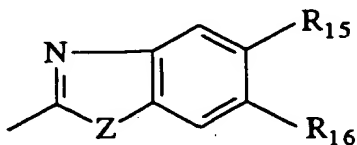
R_8 représente un groupe hydroxy ; un groupe OR_{11} où R_{11} représente un groupe alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ; ou bien un groupe de structure suivante :



dans laquelle R_{12} représente un atome d'hydrogène ou HSO_3 ; ou bien un groupe de formule suivante :



ou bien un un groupe de formule suivante :



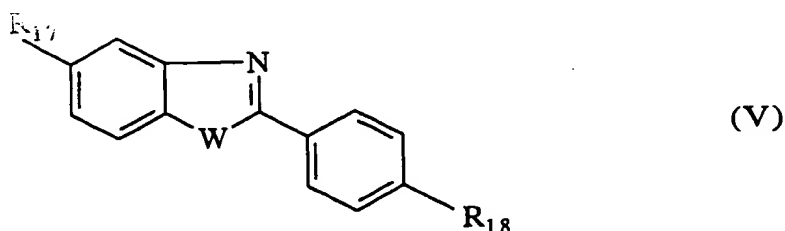
35

dans lesquelles :

Z représente un atome d'oxygène ou un groupe -NH- ;

R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe OH, un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ; un groupe alcoxy, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ; ou un groupe HSO_3 ;

(3) les filtres actifs dans l'UV-A du type benzimidazole ou benzoxazole de formule (V) suivante :

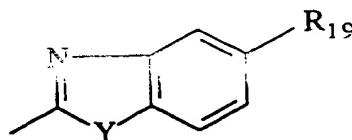


dans laquelle :

W représente un atome d'oxygène ou un groupe -NH- ;

R_{17} représente un atome d'hydrogène ou HSO_3 ;

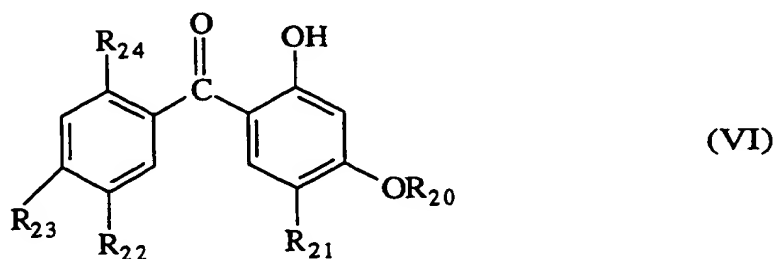
R_{18} représente un groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone environ ou un groupe de formule suivante :



dans laquelle Y représente un atome d'oxygène ou un groupe -NH- ;

R_{19} représente un atome d'hydrogène ou HSO_3 ;

(4) les dérivés de benzophénone tels que ceux de formule (VI) suivante :



dans laquelle :

R_{20} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ;

R_{21} et R_{22} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe OH, un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ; un groupe alcoxy, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ou un groupe HSO_3 ;

R_{23} représente un atome d'hydrogène, OH, un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ou un groupe alcoxy, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ;

R_{24} représente OH, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ;

(5) les dérivés silanes ou les polyorganosiloxanes à groupe(s) benzophénone tels que ceux décrits dans les documents EP-A-0 389 377, FR-A-2 657 351 et EP-A-0 655 453 ;

(6) les anthranilates ; et

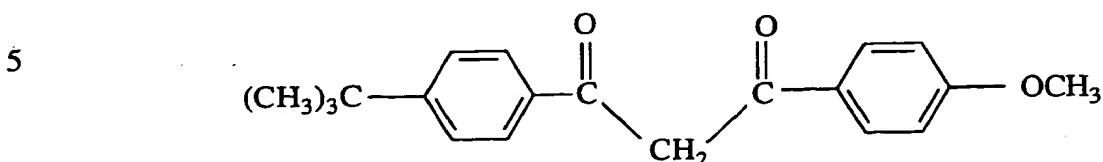
(7) leurs mélanges.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane convenant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer, de manière non limitative :

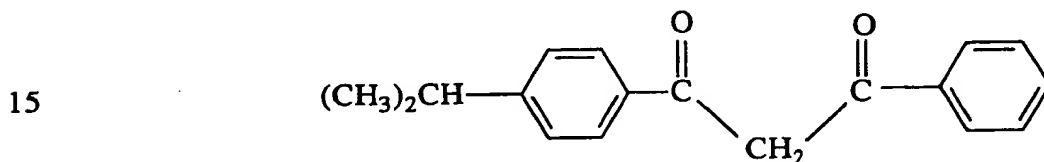
- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on préfère en particulier, le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,

vendu notamment sous la dénomination commerciale de "PARSOL® 1789" par la société HOFFMANN-LAROCHE, ce filtre répondant à la formule développée suivante :



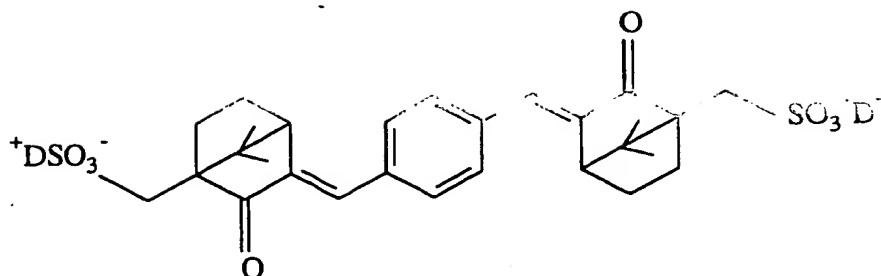
10 Un autre dérivé du dibenzoylméthane préféré selon la présente invention est le 4-isopropyldibenzoylméthane, vendu sous la dénomination de "EUSOLEX® 8020" par la société MERCK, et répondant à la formule développée suivante :



20 Les composés de structures (IV) ci-dessus sont respectivement décrits dans le brevet US 4 585 597 et les demandes de brevets FR 2 236 515, 2 282 426, 2 645 148, 2 430 938 et 2 592 380.

Un composé de formule (IV) particulièrement préféré est l'acide benzène-1,4-[di(3-méthylidèncampho-10-sulfonique)] tel que le produit vendu sous le nom MEXORYL® SX par la société CHIMEX.

25 L'acide benzène-1,4-[di(3-méthylidèncampho-10-sulfonique)] et ses différents sels (composé D), décrits notamment dans les demandes des brevets FR-A-2 528 420 et FR-A-2 639 347, sont des filtres déjà connus en soi (filtres dits à large bande) capables en effet d'absorber les rayons ultraviolets de longueur d'ondes allant de 280 nm à 400 nm, avec des maxima d'absorption compris entre 320 et 370 nm, en particulier aux alentours de
30 345 nm. Ces filtres répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle D représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou encore un groupe $\text{NH}(\text{R}_{25})_2$ dans lequel les groupes R_{25} qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou encore un groupe M^{n+}/n , M^{n+} représentant un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, M^{n+} représentant de préférence un cation métallique choisi parmi Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} et Zr^{4+} . Il est bien entendu que les composés de formule (IV) ci-dessus peuvent donner lieu à l'isomère "cis-trans" autour d'une ou plusieurs double(s) liaison(s) et que tous les isomères rentrent dans le cadre de la présente invention.

On peut citer, comme exemples de composés benzimidazole ou benzoxazole particuliers, répondant à la formule (V) :

- l'acide benzène-1,4-di(benzimidazol-2-yl-5-sulfonique),
- l'acide benzène-1,4-di(benzoxazol-2-yl-5-sulfonique) ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Parmi les dérivés de benzophénone de formule (VI), on peut citer plus particulièrement ceux choisis dans l'ensemble constitué par :

- la 2,4-dihydroxybenzophénone (benzophénone-1), comme le produit vendu sous le nom UVINUL® 400 par BASF ;
- la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone (benzophénone-2), comme le produit vendu sous le nom UVINUL® D50 par BASF ;
- la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone encore appelée oxybenzone (benzophénone-3), comme le produit vendu sous le nom UVINUL® M40 par BASF ;
- l'acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique, encore appelé sulisobenzone (benzophénone-4), comme le produit vendu sous le nom UVINUL® MS40 par BASF ; ainsi que sa forme sulfonate de sodium (benzophénone-5) ;

- la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone (benzophénone-6),
comme le produit vendu sous le nom HELISORB® 11 par NORQUAY ;
- la 5-chloro-2-hydroxybenzophénone (benzophénone-7) ;
- la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone, encore appelée dioxyben-
5 zone ou benzophénone-8, comme le produit vendu sous le nom SPECTRA-
SORB® UV-24 par AMERICAN CYANAMID ;
- le sel disodique du diacide 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophéno-
ne-5,5'-disulfonique ou benzophénone-9, comme le produit vendu sous le
nom UVINUL® DS49 par BASF ;
- 10 - la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone (benzophénone-10) ;
- la benzophénone-11 comme le produit vendu sous le nom UVINUL®
M493 par BASF ;
- la 2-hydroxy-4-(octyloxy)benzophénone (benzophénone-12).

15 Parmi les anthranilates utilisables selon la présente invention,
on peut citer tout particulièrement l'anthranilate de menthyle tel que le
produit vendu sous le nom NEO HELIOPAN MA® par la société Haarman
& Reimer.

20 Le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé du matériau
selon l'invention peut être un homopolymère ou copolymère statistique,
séquencé et/ou greffé choisi parmi :

- (a) les homopolymères et les copolymères d'alkyloxazoline tel que la po-
ly(2-éthyl-2-oxazoline) ;
- (b) les homopolymères et copolymères d'acide (méth)acrylique, d'acide
crotonique, d'acide maléique, d'acide itaconique, d'acide styrène-
25 sulfonique, d'acide acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, de
méthacrylate de 2-sulfoéthyle, d'acide vinylsulfonique et/ou d'acide
vinylphosphonique ;
- (c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryli-
ques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les
30 acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides
phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le sty-
rène, les styrènes substitués tels que l'hydroxystyrène, les fluoro- et
perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les com-
posés vinyliques fluorés tels que les éthers vinyliques fluorés, et les
35 organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;

- (d) les homopolymères et copolymères d'alcool vinylique ;
- (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou allyliques et/ou méthallyliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués tels que l'hydroxystyrène, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés tels que les éthers vinyliques fluorés, et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (f) les polyéthers tels que les homopolymères et copolymères d'oxyde de méthylène, d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou d'oxyde de tétraméthylène ;
- (g) les polyester aromatiques et/ou aliphatiques et les polyester obtenus par ouverture de cycles, tels que les polycaprolactones, les polylactides, les polyglycolides et leurs copolymères ;
- (h) les homopolymères et copolymères d'oléfines ou de cyclo-oléfines, tels que les polyéthylènes, les copolymères éthylène/acétate de vinyle, éthylène/ α -oléfine, éthylène/cyclo-oléfine, éthylène/(méth)acrylate et les homopolymères et copolymères de propylène, de butène, d'isobutène et de norbornène ;
- (i) les polyamides, les polyesteramides et les polyéther-amides ;
- (j) les polyuréthanes et les polyurées pouvant comporter des séquences polyéther, polyester et/ou polyorganosiloxane, éventuellement fluorés ;
- (k) les polymères fluorés tels que les produits vendus par la société Ausimont sous la dénomination de "Fomblin[®]" (perfluoropolyéther) ;
- (l) les polymères naturels et les polymères naturels modifiés tels que les dérivés éthers et/ou esters de cellulose ou d'amidon, les polysaccharides, les glycosaminoglucanes et les oligosaccharides, les gommes naturelles telles que les gommes de guar hydroxyalkylées telles que celles hydroxypropylées, les gommes de guar hydroxypropylées à fonctions carboxyliques ou quaternisées, la gomme de caroube, la gomme de xanthane, les carragénanes, les pectines, les alginates, les polypeptides ou les protéines telles que le collagène, l'élastine, la gélatine

ou la kératine ;

- (m) les polyorganosiloxanes tels que les polydiméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polyphénylsiloxanes, les polyorganosiloxanes substitués sur la chaîne ou en bout de chaîne par des groupes
5 acides aminés, des chaînes polyoxyéthylène, des groupes amino ou polyamino, des groupes hydroxy, des groupes acides carboxyliques, des chaînes alkyle, des greffons ou des séquences vinyliques ou acryliques, des greffons ou séquences fluorés ou perfluorés ;
- (n) les polyorganophosphazènes ;
- 10 (o) les polysilanes, les polycarbosilanes ou polysilazanes ; et
- (p) des mélanges de ces polymères.

Dans un mode de réalisation particulier, les homopolymères et copolymères hydrocarbonés tels que cités ci-dessus, peuvent être séquencés et/ou greffés par des chaînes polysiloxanes.

- 15 Les polymères organiques ou siliconés peuvent également comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif tels que ceux énumérés ci-dessus.

Dans le cas où des polymères organiques ou siliconés ne sont pas fonctionnalisés, ils peuvent l'être soit par réaction au sein même de la composition comme, par exemple, dans le cas des polyorganosiloxanes,
20 soit par réaction préalable par les méthodes usuelles avant la formation de la composition.

- 25 Parmi les polymères organiques ou siliconés préférés selon l'invention, on peut notamment citer la poly(2-éthyl-2-oxazoline), un terpolymère d'acétate de vinyle, de 4-tertiobutylbenzoate de vinyle et d'acide crotonique (65/25/10), les polydiméthylsiloxane-diols, les polyéthylène-glycols, le poly(alcool vinylique et la poly(pyrrolidone de vinyle). Les polydiméthylsiloxane-diols sont ceux que l'on préfère le plus.

Lorsque le matériau selon l'invention contient un précurseur du polymère organique ou siliconé, il s'agit essentiellement d'un ou de plusieurs monomères susceptibles de conduire à un polymère organique ou siliconé fonctionnalisé par polymérisation de doubles liaisons insaturées
30 ou par polycondensation lors de l'application de la composition.

La polymérisation peut être amorcée de manière classique par
35 voie thermique en présence d'amorceurs de radicaux libres classiques, par

irradiation avec un rayonnement UV, par des faisceaux d'électrons par voie ionique (cationique ou anionique) ou par toute technique connue de polymérisation.

5 Bien que ce mode particulier de réalisation puisse être mis en oeuvre selon l'invention, on préfère néanmoins, pour des raisons pratiques, utiliser un polymère organique ou siliconé fonctionnalisé déjà formé.

10 Le solvant utilisé dans le matériau de la présente invention est de préférence, un alcool inférieur, linéaire ou ramifié, mieux encore l'éthanol.

Les quantités généralement utilisées des différents composants du matériau sont les suivantes, exprimées par rapport au poids total du matériau :

- 15 - de 0,1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 0,5 % en poids à 80 % en poids, et mieux encore de 1 % en poids à 70 % en poids d'alcoxyde de zirconium,
- de 0,1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 0,5 % en poids à 80 % en poids, et mieux encore de 1 % en poids à 70 % en poids de polymère organique ou siliconé fonctionnalisé,
- 20 - de 0,1 % en poids à 30 % en poids, de préférence de 0,1 % en poids à 20 % en poids, et mieux encore de 0,1 % en poids à 15 % en poids de filtre solaire.

25 Un autre objet de la présente invention concerne un procédé pour déplacer dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) d'un filtre UV-A organique ayant une λ_{\max} inférieure à 370 nm, qui consiste à associer audit filtre un sol comprenant au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur de ce polymère, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou un précurseur de ce polymère, au moins un alcoxyde de zirconium, au moins un solvant, 30 et une quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse partielle et/ou totale de l'alcoxyde de zirconium et sa condensation. Tous les composants sont tels que définis ci-dessus.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé de l'invention, l'alcoxyde de zirconium est mélangé à une solution de polymère 35 avant l'addition du filtre.

Un objet supplémentaire de la présente invention est une composition cosmétique et/ou dermatologique, comprenant dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, un matériau selon la présente invention, tel que défini ci-dessus.

5 Cette composition cosmétique et/ou dermatologique comprend le matériau selon l'invention, en une quantité efficace allant de 1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition. De préférence, le matériau selon l'invention est séché et broyé et ajouté sous forme de particules dans la
10 composition. La taille moyenne des particules obtenues après séchage et broyage, se situe dans l'intervalle allant de 0,1 μm à 50 μm , de préférence de 0,1 μm à 20 μm , et mieux encore de 0,1 μm à 10 μm .

Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques visées par la présente invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres
15 solaires complémentaires, hydrophiles ou lipophiles, différents des filtres solaires UV-A organiques définis ci-dessus. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés de l'acide cinnamique, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre différents de ceux répondant à la formule (IV), les dérivés de triazine tels que ceux décrits
20 dans les demandes de brevet EP-A-863145, EP-A-517104, EP-A-570838, EP-A-796851, EP-A-775698 et EP-A-878469, les dérivés de β,β -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93/04665.

Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs, on
25 peut citer :

- l'acide p-aminobenzoïque,
- le p-aminobenzoate éthoxylé (25 moles),
- le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,
- le p-aminobenzoate d'éthyle N-propoxylé,
- 30 - le p-aminobenzoate de glycérol,
- le salicylate d'homomenthyle,
- le salicylate de 2-éthylhexyle,
- le salicylate de triéthanolamine,
- le salicylate de 4-isopropylbenzyle,
- 35 - le 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle,

- le diisopropylcinnamate de méthyle,
- le 4-méthoxycinnamate d'isoamyle,
- le 4-méthoxycinnamate de diéthanolamine,
- le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle,
- 5 - le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate d'éthyle,
- le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre,
- le 3-benzylidène-d,l-camphre,
- la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,
- 10 - la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-triazine,
- la 2,4-bis {[4-(2-éthylhexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine,
- les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate.

15 Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunnissage artificiel de la peau (agents autobronzants) tels que, par exemple, de la dihydroxyacétone (DHA).

20 Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non, comme par exemple, des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase) de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs bien connus

25 en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayonnement UV. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0 518 772 et EP-A-0 518 773.

30

35 Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques, notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les opacifiants, les

stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout
 5 autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour la fabrication de compositions antiso-
 laires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température
 10 ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35 °C.

Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (vaseline) ; végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba)
 15 ba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination "Finsolv TN" par la société Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras éthoxylés ou propoxylés ; siliconées
 20 (cyclométhicone, de préférence à 4 ou 5 atomes de silicium, polydiméthylsiloxane) ou fluorées, les polyalkylènes.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.
 25

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose et les gommes de silicone
 30 telles que, par exemple, un dérivé de polydiméthylsiloxane.

Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-l'eau ou eau-dans-l'huile.

35 Cette composition cosmétique et/ou dermatologique peut se pré-

senter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, ou sous la forme d'un gel ou d'un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

5 ————— De préférence, les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-l'eau.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des
10 procédés connus (Bangham, Standish and Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 e FR 2 416 008).

La composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'invention est utilisée comme composition protectrice de la peau ou des matières
15 kératiniques, contre les rayons ultraviolets, comme composition antisol-
laire ou comme produit de maquillage.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique, et peut constituer, par exemple, une composition à rincer, à appliquer
20 avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffant ou traitant, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

25 A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-l'eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95 % en poids, de préférence de 70 à 90 % en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant
30 notamment les filtres lipophiles), de 5 à 50 % en poids, de préférence de 10 à 30 % en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 10 % en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

35 L'exemple est donné à titre illustratif de la présente invention et n'est conçu en aucune manière pour être limitatif.

Exemple

On prépare un matériau selon l'invention à partir de :

	Zirconate de tétra-n-propyle	9,36 g
	Ethanol absolu	2,83 g
5	Polydiméthylsiloxane-diol (PDMS-diol)	6,24 g
	Parsol® 1789	0,08 g
	Eau	0,02 g

le zirconate de tétra-n-propyle provenant de la société Fluka, le Parsol® 1789 (4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane) étant commercialisé par la société HOFFMANN-LAROCHE, et le PDMS-diol présentant une masse molaire en poids de 550 (ABCR, référence DMS-S12).

On dilue le PDMS-diol dans l'éthanol. On ajoute ensuite le zirconate de tétra-n-propyle et on agite 5 minutes. On ajoute ensuite le Parsol® 1789 sous agitation. Le nouveau matériau est prêt à l'emploi.

Application et évaluation

Le nouveau matériau est déposé sur une plaque de verre (lame de microscope). Il se forme un film sur la plaque après évaporation des composants volatiles du mélange. Le temps de séchage du film est rapide, c'est-à-dire entre 1 et 3 minutes.

On évalue la bande d'absorption du nouveau matériau par spectrométrie d'absorption UV-vis. La valeur de λ_{\max} s'est déplacée à 378 nm par rapport au λ_{\max} de 358 nm du PARSOL® 1789 avant la préparation du matériau. La valeur du coefficient d'extinction (ϵ) du nouveau matériau est au moins égal au ϵ du filtre d'origine. Ce nouveau matériau est filmifiable, totalement rémanent à l'eau et à l'éthanol, et ne relargue pas dans ces conditions et dans les huiles cosmétiques polaires et apolaires.

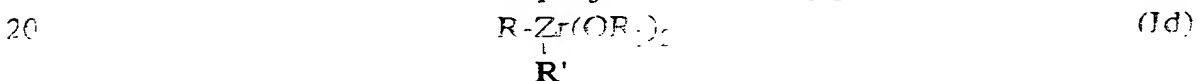
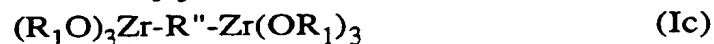
REVENDICATIONS

1. Matériau susceptible d'être obtenu par voie sol-gel comprenant :

- (a) au moins un alcoxyde de zirconium,
- (b) au moins un filtre solaire UV-A organique ayant une longueur d'onde d'absorption maximale inférieure à 370 nm,
- (c) au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère,
- (d) au moins un solvant, et
- (e) une quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse partielle et/ou totale de l'alcoxyde de zirconium et sa condensation, ledit matériau ayant une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) qui se situe dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcoxyde de zirconium est choisi dans l'ensemble constitué par :

(1) les zirconates d'alkyle répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

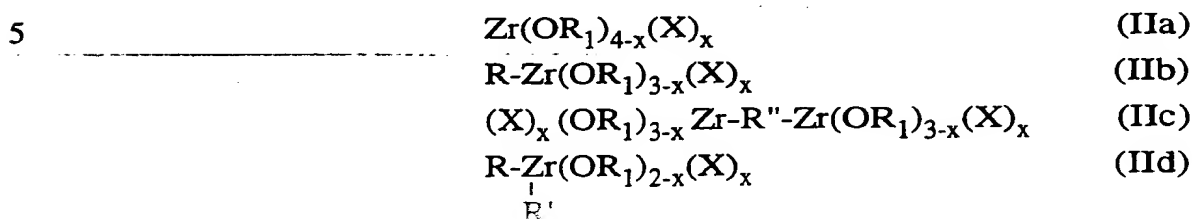
R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en C_{1-30} , de préférence en C_{1-6} ,

R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle substitué ou non, lesdits groupes R et R' pouvant être substitués par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif,

R'' représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkylène, un groupe arylène substitué ou non, ledit groupe R'' pouvant être substitué par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organi-

que ou siliconé et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif ;

(2) les complexes de zirconate d'alkyle répondant à l'une des formules suivantes :



10 dans lesquelles :

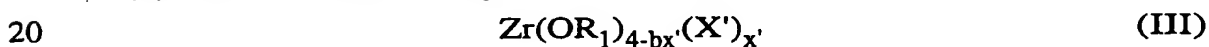
X représente un ligand monodenté comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, pouvant être lié par covalence à un groupe capable de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (c), et pouvant

15 comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif,

x représente le nombre de ligands X,

R, R', R'' et R₁ ont les mêmes significations que celles données pour les formules (Ia) à (Id) ci-dessus ; et

(3) les zirconates d'alkyle chélatés répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

R₁ a la même signification que pour les formules (Ia) à (Id) ci-dessus

b représente le nombre d'atomes liants du groupe chélatant X',

x' représente le nombre de groupes chélatants X',

25 X' représente un groupe chélatant comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre et/ou un atome d'oxygène, pouvant être lié par covalence à un groupe capable de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (c), et pouvant comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif.

30 3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit groupe capable de réagir avec le polymère organique fonctionnalisé ou le polymère siliconé fonctionnalisé (c), porté par le groupe R, R' ou R'' et/ou par le ligand X ou X' peut être choisi parmi les groupes à insaturation éthy-
lénique, les groupes halogénés, hydroxylés, carboxylés, thiols, époxy,
35 esters, des groupes phosphoniques, phosphates, phosphonates, uréido,

uréthannes, amines, amides, acides aminés et polypeptides, le groupe acide acétique, acétoacétate (ACAC), éthylacétoacétate, ou un groupe dérivant de l'EDTA et ses dérivés

4. Matériau selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le
5 ligand monodenté X est choisi parmi les acides carboxyliques et les cétones.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le groupe chélatant X' est choisi parmi les β -dicétones, les β -cétoesters, les β -cétoamines, les α - et β -hydroxyacides, les aminoacides éventuellement β -hydroxylés, l'acide salicylique et ses dérivés.
10

6. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que l'alcoxyde de zirconium est choisi parmi le zirconate de tétra-n-propyle et le zirconate de tétra-isopropyle.

7. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que l'alcoxyde de zirconium est présent en une
15 quantité allant de 0,1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 0,5 % à 80 % en poids par rapport au poids total du matériau.

8. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi
20 parmi :

- les dérivés du dibenzoylméthane,
- les dérivés du camphre,
- les dérivés de benzimidazole,
- les dérivés de benzoxazole,
- 25 - les dérivés de benzophénone,
- les dérivés silanes ou polyorganosiloxanes à groupe(s) benzophénone,
- les anthranilates, et
- leurs mélanges.

9. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi
30 parmi :

- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- 35 - le 4-isopropyldibenzoylméthane,

- le 4-tert-butyl-dibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-dibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyl-dibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyl-dibenzoylméthane,
- 5 - le 4,4'-diméthoxy-dibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane.
- 10 - le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane.

10. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est le 4-tert-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane.

- 15 11. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est présent en une quantité allant de 0,1 % en poids à 30 % en poids, de préférence de 0,1 % à 20 % en poids par rapport au poids total du matériau.

- 20 12. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est un homopolymère ou copolymère statistique, séquencé et/ou greffé choisi parmi :

- (a) les homopolymères et copolymères d'alkyloxazoline ;
- (b) les homopolymères et copolymères d'acide (méth)acrylique, d'acide crotonique, d'acide maléique, d'acide itaconique, d'acide styrène-sulfonique, d'acide acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, de méthacrylate de 2-sulfoéthyle, d'acide vinylsulfonique et/ou d'acide vinylphosphonique ;
- 25 (c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluoro-oléfiniques, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- 30
- 35

- (d) les homopolymères et copolymères d'alcool vinylique ;
- (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou allyliques et/ou méthallyliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (f) les polyéthers ;
- (g) les polyester ;
- (h) les homopolymères et copolymères d'oléfines ou de cyclo-oléfines ;
- (i) les polyamides et polyesteramides ;
- (j) les polyuréthannes et les polyurées pouvant comporter des séquences polyéther, polyester et/ou polyorganosiloxane ;
- (k) les polymères fluorés ;
- (l) les polymères naturels et les polymères naturels modifiés ;
- (m) les polyorganosiloxanes ;
- (n) les polyorganophosphazènes ;
- (o) les polysilanes, les polycarbosilanes ou polysilazanes ; et
- (p) des mélanges de ces polymères.

13. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est choisi parmi la poly(2-éthyl-2-oxazoline), un terpolymère d'acétate de vinyle, de 4-tert-butylbenzoate de vinyle et d'acide crotonique (65/25/10), les polydiméthylsiloxane-diols, les polyéthylèneglycols, le poly(alcool amylique) et la poly(pyrrolidone de vinyle).

14. Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est un polydiméthylsiloxane-diol.

15. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est présent en une quantité allant de 0,1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 0,5 % à 80 % en poids par rapport au poids total du matériau.

16. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendica-

tions, caractérisé en ce que le solvant est un alcool.

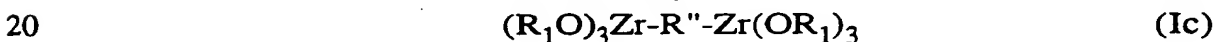
17. Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'alcool est un alcool inférieur, linéaire ou ramifié

18. Matériau selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'alcool est l'éthanol.

19. Procédé pour déplacer la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) d'un filtre solaire UV-A organique ayant une λ_{\max} inférieure à 370 nm, dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, caractérisé en ce qu'il comprend l'association de ce filtre avec un sol comprenant au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, au moins un alcoxyde de zirconium, au moins un solvant, et une quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse partielle et/ou totale de l'alcoxyde de zirconium et sa condensation.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'alcoxyde de zirconium est choisi dans l'ensemble constitué par :

(1) les zirconates d'alkyle répondant à l'une des formules suivantes :



R'

dans lesquelles :

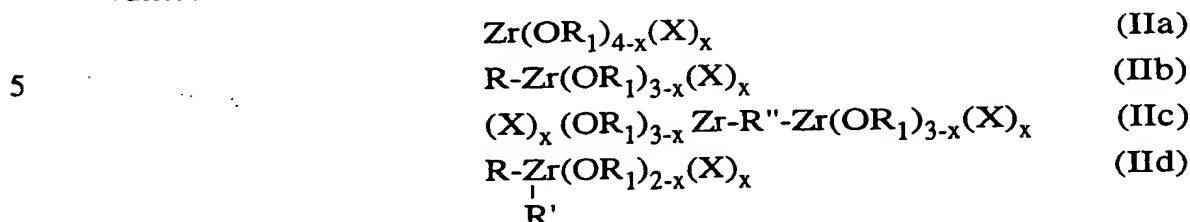
R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en C_{1-30} , de préférence en C_{1-6} ,

R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle substitué ou non, lesdits groupes R et R' pouvant être substitués par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif,

R'' représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkylène, un groupe arylène substitué ou non, ledit groupe R'' pouvant être substitué par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement

ou dermatologiquement actif ;

(2) les complexes de zirconate d'alkyle répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

10 X représente un ligand monodenté comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, pouvant être lié par covalence à un groupe capable de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (c), et pouvant

15 x représente le nombre de ligands X,

R, R', R'' et R₁ ont les mêmes significations que celles données pour les formules (Ia) à (Id) ci-dessus ; et

(3) les zirconates d'alkyle chélatés répondant à la formule suivante :



20 dans laquelle :

R₁ a la même signification que pour les formules (Ia) à (Id) ci-dessus, b représente le nombre d'atomes liants du groupe chélatant X'.

x' représente le nombre de groupes chélatants X',

25 X' représente un groupe chélatant comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre et/ou un atome d'oxygène, pouvant être lié par covalence à un groupe capable de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (c), et pouvant comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit

30 groupe capable de réagir avec le polymère organique fonctionnalisé ou le polymère siliconé fonctionnalisé (c), porté par le groupe R, R' ou R'' et/ou par le ligand X ou X' peut être choisi parmi les groupes à insaturation éthy-
lénique, des groupes halogénés, hydroxylés, carboxylés, thiols, époxy,
esters, des groupes phosphoniques, phosphates, phosphonates, uréido,
35 uréthannes, amines, amides, acides aminés et polypeptides, le groupe acide

acétique, acétoacétate (ACAC), éthylacétoacétate, ou un groupe dérivant de l'EDTA et ses dérivés.

21. Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le ligand monodenté X est choisi parmi les acides carboxyliques et les cétones.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que le groupe chélatant X' est choisi parmi les β -dicétones, les β -cétoesters, les β -cétoamines, les α - et β -hydroxyacides, les aminoacides éventuellement β -hydroxylés, l'acide salicylique et ses dérivés.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que l'alcoxyde de zirconium est choisi parmi le zirconate de tétra-n-propyle et le zirconate de tétra-isopropyle.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi parmi :

- les dérivés du dibenzoylméthane,
- les dérivés du camphre,
- les dérivés de benzimidazole,
- les dérivés de benzoxazole,
- les dérivés de benzophénone,
- les dérivés silanes ou polyorganosiloxanes à groupe(s) benzo-phénone,
- les anthranilates, et
- leurs mélanges.

26. Matériau selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi parmi :

- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,

- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.
- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

5 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 26, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

10 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 27, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est un homopolymère ou copolymère statistique, séquencé et/ou greffé choisi parmi :

- (a) les homopolymères et copolymères d'alkyloxazoline ;
- (b) les homopolymères et copolymères d'acide (méth)acrylique, d'acide crotonique, d'acide maléique, d'acide itaconique, d'acide styrène-sulfonique, d'acide acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, de méthacrylate de 2-sulfoéthyle, d'acide vinylsulfonique et/ou d'acide vinylphosphonique ;
- (c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (d) les homopolymères et copolymères d'alcool vinylique ;
- (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou allyliques et/ou méthallyliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (f) les polyéthers ;

- (g) les polyesters ;
- (h) les homopolymères et copolymères d'oléfines ou de cyclo-oléfines ;
- (i) les polyamides et polyesteramides ;
- (j) les polyuréthannes et les polyurées pouvant comporter des séquences
5 polyéther, polyester et/ou polyorganosiloxane ;
- (k) les polymères fluorés ;
- (l) les polymères naturels et les polymères naturels modifiés ;
- (m) les polyorganosiloxanes ;
- (n) les polyorganophosphazènes ;
- 10 (o) les polysilanes, les polycarbosilanes ou polysilazanes ; et
- (p) des mélanges de ces polymères.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 28, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est choisi parmi la poly(2-éthyl-2-oxazoline), un terpolymère d'acétate de
15 vinyle, de 4-tert-butylbenzoate de vinyle et d'acide crotonique (65/25/10), les polydiméthylsiloxane-diols, les polyéthylèneglycols, le poly(alcool amylique) et la poly(pyrrolidone de vinyle).

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est un polydiméthylsiloxane-
20 ne-diol.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 30, caractérisé en ce que le solvant est un alcool inférieur ramifié ou linéaire.

32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que l'alcool est l'éthanol.

25 33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 32, caractérisé en ce que l'alcoxyde de zirconium est mélangé à une solution de polymère organique ou siliconé fonctionnalisé avant l'addition du filtre.

34. Composition cosmétique et/ou dermatologique, caractérisée en ce qu'elle comprend dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, une quantité efficace du matériau selon l'une quel-
30 conque des revendications 1 à 18.

35. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon la revendication 34, caractérisée en ce que le matériau est sous forme de particules obtenues par séchage et broyage.

5 36. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon la revendication 34 ou 35, caractérisée en ce que la quantité efficace du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, se situe dans l'intervalle allant de 1 % en poids à 99 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique et/ou dermatologique.

10 37. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications 34 à 36, caractérisée en ce que la quantité efficace du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, se situe dans l'intervalle allant de préférence de 5 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique et/ou dermatologique.

15 38. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications 34 à 37, caractérisée en ce que la taille moyenne des particules obtenues par séchage et broyage du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, se situe dans l'intervalle allant de 0,1 μm à 20 μm .

20 39. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon la revendication 38, caractérisée en ce que la taille moyenne des particules obtenues par séchage et broyage du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, se situe dans l'intervalle allant de 0,1 μm à 10 μm .

25 40. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications 34 à 39, caractérisée en ce que l'on peut ajouter en outre un additif choisi parmi les filtres solaires différents des filtres solaires UV-A organiques, les agents de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau, des pigments, des corps gras, des solvants organiques, des épaississants, des adoucissants, des antioxydants.


Conseil en Propriété
Industrielle

acétique, acétoacétate (ACAC), éthylacétoacétate, ou un groupe dérivant de l'EDTA et ses dérivés.

5 22. Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le ligand monodenté X est choisi parmi les acides carboxyliques et les cétones.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que le groupe chélatant X' est choisi parmi les β -dicétones, les β -cétoesters, les β -cétoamines, les α - et β -hydroxyacides, les aminoacides éventuellement β -hydroxylés, l'acide salicylique et ses
10 dérivés.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que l'alcoxyde de zirconium est choisi parmi le zirconate de tétra-n-propyle et le zirconate de tétra-isopropyle.

15 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi parmi :

- les dérivés du dibenzoylméthane,
- les dérivés du camphre,
- les dérivés de benzimidazole,
- les dérivés de benzoxazole,
- 20 - les dérivés de benzophénone,
- les dérivés silanes ou polyorganosiloxanes à groupe(s) benzophénone,
- les anthranilates, et
- leurs mélanges.

25 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi parmi :

- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- 30 - le 4-tert-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- 35 - le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,